File 351:Derwent WPI 1963-2007/UD=200765 (c) 2007 The Thomson Corporation

2/5/1
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0006823937 - Drawing available WPI ACC NO: 1994-211983/199426 XRAM Acc No: C1994-097256 XRPX Acc No: N1994-166854

New electrophotographic sensitive material for e.g. high charging performance - comprises as charge-generating substance phthalocyanine compsn. contg. titanyl and halogenated metal and fluorine-contg. N, N, N', N''. "-tetraaryl benzidine deriv.

Patent Assignee: HITACHI CHEM CO LTD (HITB)

Inventor: AKIMOTO T; HAYASHIDA S; ITAGAKI M; MATSUI M; MORISHITA Y

Patent Family (2 patents, 1 countries)

Patent Application Number Kind Date Number

 Number
 Kind
 Date
 Number
 Kind
 Date
 Update

 JP 6148917
 A
 1994052 pt
 JP 1992295770
 A
 19921105
 199426 pt

 JP 3219492
 B2
 20011015
 JP 1992295770
 A
 19921105
 200164 pt

Priority Applications (no., kind, date): JP 1992295770 A 19921105

Patent Details

 Number
 Kind
 Lan
 Pg
 Dwg
 Filing Notes

 JP 6148917
 A
 JA
 18
 7

 JP 3219492
 B2
 JA
 18
 7

 Previously issued patent
 JP 06148917

Alerting Abstract JP A

The material having a photoconductive layer contg. a charge-generating and a charge-carrying substance(s) uses, as a charge-generating substance, a phthalocyanine compsn. comprising a titanyl phthalocyanine having main diffraction peaks at bragg angles (2 theta+/-0.2 deg.) of 7.5, 22.5, 24.3, 25.3, and 28.6 deg. and a halogenated metal phthalocyanine contg a trivalent central metal and, as a charge-carrying substance, a fluorine-contg. N,N,N',N'-tetraaryl benzidine deriv(s) of formula (I). (RI and R2 are H, halo, (fluoro)alkyl or (fluoro)alkycy (at least one of them is fluoroalkyl or fluoro alkoxy) R3 are H or alkyl; Arl and Ar2 are aryl, and m and n are 0-5.

Pref. the charge-generating and charge-carrying substances are contd. in separate layers. Pref. there is an underlayer between the support and photoconductive layer.

USE/ADVANTAGE - The material has superior electrophotographic characteristics, e.g. high charging performance, dark decay and high sensitivity, achieving high density and quality of images.

Title Terms/Index Terms/Additional Words: NEW; ELECTROPHOTOGRAPHIC; SENSITIVE; MATERIAL; HIGH; CHARGE; PERRORMANCE; COMPRISE; GENERATE; SUBSTANCE; PHTHALOCYANINE; COMPOSITION; CONTAIN; TITANYL; HALOGENATED; METAL; FLUORINE; N; TETRA; ARYL; BENZIDINE; DERLYATIVE

Class Codes
International Classification (+ Attributes)
IPC + Level Value Position Status Version
G03G-0005/06 A I F R 20060101
G03G-0005/06 C I F R 20060101

File Segment: CPI; EngPI; EPI
DMPI Class: E14; E23; G08; S06; P84
Manual Codes (EPI/S-X): S06-A01A1
Manual Codes (CPI/A-M): E10-B01A2; E10-B01A4; G06-F06

ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

Publication number: JP6148917

Publication date: 1994-05-27

Inventor: ITAGAKI MIKIO; MORISHITA YOSHII; AKIMOTO
TAKAYUKI: MATSUI MEGUMI: HAYASHIDA SHIGERU

Applicant: HITACHI CHEMICAL CO LTD

Classification:

- international: G03G5/06; G03G5/06; (IPC1-7): G03G5/06; G03G5/06

- European:

Application number: JP19920295770 19921105 Priority number(s): JP19920295770 19921105

Report a data error here

Abstract of JP6148917

PURPOSE:To provide a high-sensitive electrophotographic sensitive body. CONSTITUTION:In the electrophotographic sensitive body provided with a photoconductive layer containing a charge generating material and a charge transferring material, the charge generating material is a phthalocvanine composition containing titanylphthalocyanine having main diffraction peaks at the Bragg angle (20+0.2 degree) of 7.5, 22.5, 24.3, 25.3 and 28.6 degree in X-ray diffraction spectrum of CuKalpha and halogenated metal phthalocyanine the center metal of which is 3-valent and the charge transferring material is a fluorine contained N.N.N'.N'-tetraallylbenzizine derivative expressed by formula. In the forma, each of R1 and R2 is hydrogen atom, fluoroalkyl group of fluoroalkoxyl group or the like, R3 is hydrogen atom or alkyl group each of Ar1 and Ar2 is allyl group, each of (m) and (n) is an integer of 0-5.

$$\begin{array}{c|c} \left(R_s \right)_{m} A_{\Gamma_s} \\ \left(R_s \right)_{n} A_{\Gamma_s} \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} R_s \\ R_s \\ R_s \\ R_s \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} R_s \\ R_s \\ R_s \end{array}$$

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開平6-148917

(43)公開日 平成6年(1994)5月27日

(51) Int.Cl. ⁵	識別配号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G03G 5/0	6 312	9221-2H		
	3 7 1	9221-2H		

審査請求 未請求 請求項の数3(全18頁)

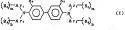
(21) 出願番号	特顯平4-295770	(71)出廠人	000004455
(NY) ETIMENT - 2	10.00(1-2 200110	Стинаст	日文化成丁学株式会社
			the management of the first
(22)出願日	平成4年(1992)11月5日		東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
		(72)発明者	板垣 幹男
			茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
			成工業株式会社炭城研究所内
		(72)発明者	森下 芳伊
			茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
			成工業株式会社茨城研究所内
		(72) 発明者	秋元 孝幸
			茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
			成工業株式会社茨城研究所内
		(74)代理人	弁理士 若林 邦彦
		-	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

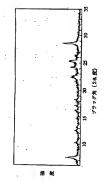
(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 高感度な電子写真感光体を提供する。

【構成】 電荷発生物質と電荷輸送物質を含む光導電標を設けた電子写真総光体において、電荷発生物質がCu Kの欠終目形式スクトルにおいてブラック角(2 4 3 度、2 5 3 度反び28、6 度に主た回折ビークを有するデタニルフタロシアニンと中心重要が3 億四ハロヴァ化全属フタロシアニンとを含むフタコシアニンを含むフタコシアニンを含むアラコシアニンを含むアラコシアニンを含むアラコシアニンを含むアラコシアニンを含むアラコシアニンを含むアラコンので、電荷輸送物質が、式(1)の含ファ素N、N、N、N、一チトラアリールベンジンが機様である。



(R:及びR:は、水素原子、フルオロアルキル基又はフ ルオロアルコキシ基などを表し、R:は水素原子又はア ルキル基を、Ar:及びAr:は、アリール基を、m及び nは、0~5の整数を表す)



【特許請求の顧問】

【請求項1】 電荷発生物質及び電荷輸送物質を含む光 導電層を設けた電子写真感光体において、上記電荷発生 物質がCuKαのX線回折スペクトルにおいてブラッグ 角 (20±0.2度) が7.5度、22.5度、24. 3度、25.3度及び28.6度に主な回折ピークを有*

$$\begin{pmatrix}
R_{y} \\
R_{y}
\end{pmatrix}_{m} A_{r} I_{s}$$

$$\begin{pmatrix}
R_{y} \\
R_{y}
\end{pmatrix}_{n} A_{r} I_{s}$$
(1)

(R1及びR2は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン 原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、フルオ ロアルキル基又はフルオロアルコキシ基を表し、R1及 びR₂のうち少なくとも一方は、フルオロアルキル基又 はフルオロアルコキシ基であり、2個のRaは、それぞ れ独立して水素原子又はアルキル基を表し、Aェ:及び Arzは、それぞれ独立してアリール基を表し、m及び nは、それぞれ独立して $0 \sim 5$ の整数を表す)

[請求項2] 電荷発生物質及び電荷輸送物質がそれぞ 20 れ別個の層に含まれる繭求項1記載の電子写真感光体。 [請求項3] 導像性支持体と光導電層間に下引き層を 設けた請求項1又は2記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、量子写真感光体に関す **5.**

[0002]

[従来の技術] 従来の電子写真感光体としては、アルミ ニウム等の導電性基板の上に50 μm程度のセレン (S 30 e) 膜を真空蒸着法により形成したものがある。しか し、このSe感光体は、波長500m付近までしか感度 を有していない等の問題がある。また、導電性基板の上 に50 μ μ 程度のSe層を形成し、この上に更に数 μ μ の ヤレンーテルル (Se-Te) 合金層を形成した威光体 があるが、この感光体は上記Se-Te合金のTeの含 有率が高い程、分光感度が長波長にまで伸びる反面、T eの添加量が増加するにつれて表面電荷の保持特性が不 専となり、事実ト、威光体として使用できなくなるとい う重大な問題がある。

[0003] また、アルミニウム基板の上に1 um程度 のクロロシアンブルー又はスクウアリリウム酸誘導体を コーティングして電荷発生層を形成し、この上に絶縁抵 抗の高いポリピニルカルパゾール又はピラゾリン誘導体 とボリカーボネート樹脂との混合物を10~20 μπの 厚さにコーティングして電荷輸送層を形成した所額複合 二層型の感光体もあるが、この感光体は700m以上の 光に対して感度を有していないのが実状である。

【0004】近年、この複合二層型の感光体において、

*するチタニルフタロシアニンと中心金属が3価のハロゲ ン化金属フタロシアニンとを含むフタロシアニン組成物 であり、かつ、上記電荷輸送物質が、一般式(I)で表 される含フッ素N、N、N'、N'ーテトラアリールペ ンジジン誘導体である電子写真感光体。

O mm前後に感度を有する感光体も多く報告されている が、これらのうち多くのものが電荷発生材料としてフタ ロシアニン顔料を用い、その膜厚が O. 5~1 un程度 の電荷発生層上にポリビニルカルパゾール、ピラゾリン 誘導体又はヒドラゾン誘導体とポリカーポネート樹脂又 はポリエステル樹脂との絶縁抵抗の高い混合物を10~ 20 μmの厚さにコーティングして電荷輸送層を形成し 複合二層型の感光体を形成している。

【0005】フタロシアニン類は、中心金属の種類によ り吸収スペクトルや、光導電性が異なるだけでなく、結 **基型によってもこれらの物性には差があり、同じ中心金** 展のフタロシアニンでも、特定の結晶型が電子写真用感 光体用に選択されている例がいくつか報告されている。 【0006】例えばチタニルフタロシアニンには種々の

結晶形が存在し、その結晶形の違いによって帯電性、暗 減衰、威度等に大きな差があることが報告されている。 [0007]特開昭59-49544号公報には、チタ

ニルフタロシアニンの結晶形としては、ブラッグ角(2 θ±0.2度)が9.2度、13.1度、20.7度、 26.2度及び27.1度に強い回折ビークを与えるも のが好渡であると記されており、X線回折スペクトル図 が示されている。この結晶形のチタニルフタロシアニン を電荷発生材料として用いた感光体の電子写真特性は、 暗滅音(DDR): 85%、感度(E1/2): 0.571 ux · secとされている。

【0008】また特開昭59-166959号公報に は、チタニルフタロシアニンの蒸着膜をテトラヒドロフ ランの飲和蒸気中に1~2.4時間放置し、結晶形を変化 させて、電荷発生層としている。X線回折スペクトル は、ピークの数が少なく、かつ幅が広く、ブラッグ角

(20) が7.5度、12.6度、13.0度、25. 4度、26.2度及び28.6度に強い回折ピークを与 えることが示されている。この結晶形のチタニルフタロ シアニンを報荷発生材料として用いた感光体の電子写真 特性は、暗滅衰 (DDR) : 86%、感度 (E1/2) : 0. 7 lux · secとされている。

[0009]特別平2-131243号公報では、チタ ニルフタロシアニンの結晶形としては、プラッグ角が2 上記欠点を改善した、即ち、半導体レーザ発振領域80 50 7.3度に主たる回折ビークを有するものが好適である

3 と記されている。この結晶形のチタニルフタロシアニン を電荷発生材料として用いた感光体の電子写真特件は、 暗滅衰 (DDR) : 77. 2%、感度 (E1/1) : 0. 38 lux・secとされている。

【0010】 このように、フタロシアニン類は結晶形の 違いによって電子写真特性が大きく異なり、その結晶形 は電子写真感光体としての性能を左右する重要な因子で

[0011]特開平3-255456号公報では、2種 以上のフタロシアニンを用いた例も報告されており、チ 10 とがある。また、電荷輸送層を良好な塗膜として形成で タニルフタロシアニンと無金属フタロシアニンの混合物 を電荷発生材料として用いた例が示されている

【0012】 このようにチタニルフタロシアニンは結晶 形変換によって非常に感度が高く、優れた特性を示して いる。しかし、その用途であるレーザプリンタ等では、 高園質、高精細化が進んでおり、更に高感度な特性を有 する領子写真成光体が求められている。

【0013】 賃荷輸送層に用いられる賃荷輸送物質とし ては、ポリピニルカルパゾールとトリニトロフルオレノ ン (モル比1対1) の混合物のような電子輸送能を有す 20 る電荷輸送物質、ヒドラゾン、エナミン、ペンジジン誘 導体(特公昭55-42380号公報、特開昭62-2 37458号公報、特公昭59-9049号公報、特開 昭55-7940号公報、特開昭61-295558号 公報、米国特許4, 265, 990号、米国特許4, 3 06,008号、米国特許4,588,666号等)の ような正孔輸送能を有する電荷輸送物質がある。

【0014】ベンジジン誘導体としては、N. N. N', N'-テトラフェニルペンジジン、N, N'-ジ フェニルーN, N'ーピス (3-メチルフェニル) ーペ*30

$$\begin{array}{c} \left(\begin{array}{c} R_{2} \\ \end{array} \right)_{m} A_{r_{2}} \\ \left(\begin{array}{c} R_{2} \\ \end{array} \right)_{n} A_{r_{2}} \end{array}$$

(R1及びR2は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン 原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、フルオ ロアルキル基又はフルオロアルコキシ基を表し、R1及 びR2のうち少なくとも一方は、フルオロアルキル基又 はフルオロアルコキシ基であり、2個のR:は、それぞ 40 れ独立して水柰原子又はアルキル基を表し、Ari及び Araは、それぞれ独立してアリール基を表し、m及び nは、それぞれ独立して0~5の整数を表す)

【0017】以下、本発明について詳述する。本発明で 用いられるチタニルフタロシアニンは、例えば、次のよ うにして製造することができる。フタロニトリル18. 4 g (0. 144 モル) をα-クロロナフタレン120 ml中に加え、次に窒素雰囲気下で四塩化チタン 4ml (0.0364モル)を滴下する。滴下後、昇温し撹拌 *ンジジン、N, N, N', N'-テトラキス (4-メチ ルフェニル) -ペンジジン、N, N' -ジフェニル-N. N'-ピス (4-メトキシフェニル) -ペンジジン などが知られているが、これらのペンジジン誘導体は、 有機溶剤に対する溶解度が低く、また、比較的酸化され やすいという欠点がある。つまり、有機溶剤及び/又は 結合剤に対する溶解度が低いために、電荷輸送層を形成 するための途布液を調算することが困難であったり、徐 膜作成時にペンジジン誘導体の結晶が析出してしまうこ きた場合でも、ベンジジン誘導体の耐酸化性が劣るため に、くり返し使用した場合に帯電性、暗減衰、威度及7% 画質等が低下してしまうという欠点がある。

[0015]

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の問題 点を解決し、高感度の電子写真感光体を提供するもので ある。

[0016]

[課題を解決するための手段] 本発明は、電荷発生物質 及び電荷輸送物管を含む光導電腦を設けた電子写直成光 体において、上記電荷発生物質がCuKαのX線回折ス ペクトルにおいてブラッグ角($2\theta \pm 0$, 2度)が7。 5度、22、5度、24、3度、25.3度及び28、 6度に主な回折ピークを有するチタニルフタロシアニン と中心金属が3個のハロゲン化金属フタロシアニンとを 含むフタロシアニン組成物であり、かつ、上記電荷輸送 物質が一般式 (I) で表される含フッ素N, N, N', N'-テトラアリールペンジジン誘導体である電子写真 感光体に関する。 [/k2]

0~130℃で熱時濾過して、α-クロロナフタレンつ いでメタノールで洗浄する。140mlのイオン交換水で 加水分解(90℃、1時間)を行い、溶液が中性になる までこの操作を繰り返し、メタノールで洗浄する。次 に、100℃に加熱したN-メチル-2-ピロリドンで 洗浄し、さらに、メタノールで洗浄する。このようにし て得られた化合物を60℃で真空加熱軟機してチタニル フタロシアニンが得られる(収率46%)。

【0018】本発明で用いられる中心金属が3価のハロ ゲン化金属フタロシアニン化合物において中心金属とし ての3価の金属は、In、Ga、A1等が挙げられハロ ゲンとしては、C1、Br等が挙げられ、またフタロシ アニン環にハロゲン等の置換基を有していてもよい。該 化合物は公知の化合物であるが、これらのうち、例え しながら200~220℃で3時間反応させた後、10 50 ば、モノハロゲン金属フタロシアニンおよびモノハロゲ ン金属ハロゲンフタロシアニンの合成法は、インオーガ ニック ケミストリー (Inorganic Chemistry) 19、313 1(1980) および特別昭59-44054号公報に記載さ れている。

【0019】モノハロゲン金属フタロシアニンは、例え ば、次のようにして製造することができる。フタロニト リル78.2ミリモルおよび三ハロゲン化金属15.8 ミリモルを二回蒸留し脱酸素したキノリン100ml中に 入れ、0.5~3時間加熱還流した後放冷、続いて室温 まで冷した後ろ過し、結晶をメタノール、トルエンつい 10 でアセトンで洗浄した後、60℃で乾燥する。

【0020】また、モノハロゲン金属ハロゲンフタロア ニンは、次のようにして製造することができる。フタロ ニトリル156ミリモルおよび三ハロゲン化金属37. 5ミリモルを混合して300℃で、溶融してから0.5 ~3時間加熱してモノハロゲン金属ハロゲンフタロシア 二ンの粗製物を得、これをソックスレー抽出器を用いて αークロロナフタレンで洗浄する。

【0021】本発明において、チタニルフタロシアニン および中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニン 20 を含むフタロシアニン混合物の組成比率は、帯電性、暗 減衰、或度等の電子写真特性の点からチタニルフタロシ アニンの含有率が、20~95重量%の範囲であること が好ましく、50~90重量%の範囲であることがより 好ましく、65~90重量%の範囲が特に好ましく、7 5~90重量%の範囲であることが最も好ましい。

【0022】 フタロシアニン混合物はアシッドペースト 法によりアモルファス状態とすることができる。例え ば、フタロシアニン混合物1gを濃硫酸50mlに溶解 し、これを氷水で冷却した純水1リツトルに滴下し再沈 30 させる。ろ過後沈殿を純水でpH=2~5になるまで洗浄 し、ついでメタノールで洗浄した後60℃で乾燥しフタ ロシアニン組成物の粉末を得る。このようにして得られ るフタロシアニン組成物のX線回折スペクトルは、明確 **な鋭いピー**クがなくなり幅の広いアモルファス状態を表 わすスペクトルとなる。アモルファス状態とする方法と しては、上記機能酸を用いるアシッドペースト法以外に 乾式のミリングによる方法もある。

【0023】 このようにしてフタロシアニン混合物をア モルファス状態としたものを有機溶剤で処理することに 40 等がある。 よって結晶変換し、本発明の特定の回折ピークを有する フタロシアニン組成物を得ることができる。例えば、ア モルファス状態としたフタロシアニン混合物の粉末1g を有機溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドン10ml に入れ加熱撤絶する (上記粉末/溶剤 (重量比) は、1 /1~1/100である)。加熱温度は50℃~200 ℃、好ましくは80℃~150℃であり、加熱時間は1 時間~12時間、好ましくは2時間~6時間である。加 熱撹拌終了後ろ過しメタノールで洗浄し60℃で真空乾 燥し本発明のフタロシアニン組成物の結晶700gを得 50 ゾキシベンゼン系、ジスアゾ系、トリスアゾ系、ベンズ

ることができる。

[0024] 本処理に用いられる有機溶剤としては、例 えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブ タノール等のアルコール類、n-ヘキサン、オクタン、 シクロヘキサン等の脂環族炭化水素、ペンゼン、トルエ ン、キシレン等の芳香族炭化水素、テトラヒドロフラ ン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコー ルジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエー テル等のエーテル類、アセテートセロソルブ、アセト ン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロ ン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル 類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、フ ェノール、クレゾール、アニソール、ニトロベンゼン、 アセトフェノン、ペンジルアルコール、ピリジン、N-メチルー2-ピロリドン、1、3-ジメチルー2-イミ ダゾリジノン、キノリン、ピコリン等の非均素系有機溶 剤、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタ ン、テトラクロロエタン、四塩化炭素、クロロホルム、 クロロメチルオキシラン、クロロベンゼン、ジクロロベ ンゼンなどの塩素系有機溶剤などが挙げられる。

【0025】これらのうちケトン類及び非塩素系有機溶 剤が好ましく、そのうちでもN-メチル-2-ピロリド ン、1、3ージメチルー2ーイミダゾリジノン、ピリジ ン、メチルエチルケトン及びジエチルケトンが好まし W.

[0026]一般に、フタロシアニン混合物とは、原料 に用いたフタロシアニンの単なる物理的混合物であり、 フタロシアニン混合物のX線回折パターンは、原料に用 いたそれぞれのフタロシアニン単体のピークパターンの 重ね合わせからなる。一方、本発明のフタロシアニン組 成物とは、原料に用いたフタロシアニンが分子レベルで 混合したもので、X線回折パターンは、原料に用いたそ れぞれのフタロシアニン単体のピークパターンとは異な るパターンを示す。

【0027】本発明に係る領子写直成光体は、準備性支 持体の上に光導電層を設けたものである。本発明におい て、光導電層は、有機光導電性物質を含む層であり、有 機光導電性物質の被膜、有機光導電性物質と結合剤を含 計被職、電荷発生層及び電荷輸送層からなる複合型被離

【0028】上記有機光導電性物質としては、上記フタ ロシアニン組成物が必須成分として用いられ、さらに公 知のものを併用することができる。また、有機光導電性 物質としては上記フタロシアニン組成物に電荷を発生す る有機簡彩及75/マは電荷輸送物質を併用するアンが好 ましい。なお、上紀電荷発生層には該フタロシアニン組 成物及び/又は電荷を発生する有機顔料が含まれ、電荷 輸送層には電荷輸送物質が含まれる。

【0029】上記電荷を発生する有機顔料としては、ア

イミダゾール系、多環キノン系、インジゴイド系、キナ クリドン系、ペリレン系、メチン系、α型、β型、γ 型、δ型、ε型、χ型等の各種結晶構造を有する無金属 タイプ又は金属タイプのフタロシアニン系などの電荷を 発生することが知られている顔料が使用できる。これら の顔料は、例えば、特開昭47-37543号公報、特 開昭47-37544号公報、特開昭47-18543 号公報、特開昭47-18544号公報、特開昭48-43942号公報、特開昭48-70538号公報、特 開昭49-1231号公報、特開昭49-105536 10 号公報、特開昭50-75214号公報、特開昭53-44028号公報、特開照54-17732号公報等に 開示されている。また、特開昭58-182640号公 報及びヨーロッパ特許公開第92,255号公報などに 開示されている τ、τ'、η及びη' 聚無金属フタロシ アニンも使用可能である。このようなもののほか、光照 射により電荷担体を発生する有機顕斜はいずれも使用可 能である。

[0030] 電荷輸送物質としては、上記一般式 (I) で表される含フッ素N, N, N', N'-テトラアリー 20 ルベンジジン誘導体が必須成分として使用される。これ 以外の電荷輸送物質を供用することができるが、そのよ うなものとしては、高分子化合物では、ポリーNービニ ルカルパゾール、ハロゲン化ポリーN-ビニルカルパゾ ール、ポリピニルピレン、ポリピニルインドロキノキサ リン、ポリピニルベンゾチオフエン、ポリピニルアント ラセン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルピラゾリン 等が挙げられ、低分子化合物のものではフルオレノン、 フルオレン、2、7-ジニトロー9-フルオレノン、4 H-インデノ(1, 2, 6) チオフエン-4-オン、 3, 7-ジニトロージペンゾチオフエン-5-オキサイ ド、1-プロムピレン、2-フェニルピレン、カルパゾ ール、N-エチルカルパゾール、3-フェニルカルパゾ 一ル、3-(N-メチル-N-フェニルヒドラゾン) メ チルー9-エチルカルパゾール、2-フェニルインドー ル、2-フェニルナフタレン、オキサジアゾール、2. 5-ビス (4-ジエチルアミノフェニル) -1. 3. 4 -オキサジアゾール、1-フェニル-3-(4-ジェチ ルアミノスチリル) -5-(4-ジエチルアミノスチリ ル) -5-(4-ジエチルアミノフェニル) ビラゾリ 40 量は、通常、化学量論量を使用すればよいが、好ましく ン、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノフェニ ル) ピラゾリン、p-(ジメチルアミノ) -スチルベ ン、2-(4-ジプロピルアミノフェニル)-4-(4 -ジメチルアミノフェニル) -5-(2-クロロフェニ ル) -1. 3-オキサゾール、2-(4-ジメチルアミ ノフェニル) -4- (4-ジメチルアミノフェニル) -5-(2-フルオロフェニル)-1,3-オキサゾー ル、2 - (4 - ジエチルアミノフェニル) -4 - (4 -ジメチルアミノフェニル) -5-(2-フルオロフェニ

ミノフェニル) -4- (4-ジメチルアミノフェニル) -5-(2-フルオロフェニル)-1,3-オキサゾー ル、イミダゾール、クリセン、テトラフェン、アクリデ ン、トリフェニルアミン、ベンジジン、これらの誘導体 等がある。一般式(I)で表わされる含フッ素N, N, N', N'-テトラアリールベンジジン誘導体は例え ば、次のように製造することができる。 一般式

[化3]

〔ただし、式中、Raは上記一般式 (T) におけると同 意義であり、Xはヨウ素又は臭素を表す〕で表わされる ハロゲン化ビフェニル誘導体と一般式 [(1:4]

〔ただし、式中、R1、R2、Ar1及びAr2は上紀一般 式(1)におけると同意義である〕で表わされるジアリ ールアミン化合物とを銅系触媒(銅粉末、酸化銅、ハロ ゲン化銅等の銅化合物)及び塩基性化合物 (炭酸カリウ ム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウ ム等のアルカリ金属の炭酸塩又は水酸化物) の存在下 で、無溶媒又は有機溶媒(ニトロペンゼン、ジクロロペ ンゼン、キノリン、N, N-ジメチルホルムアミド、N -メチル-2-ピロリドン、スルホラン等) の共存下 で、180~260℃で5~30時間加熱撹拌した後、 反応混合物を塩化メチレンやトルエンなどの有機溶剤に 溶解し、不溶物を分離、溶剤を留去した後、残留物をア ルミナカラム等で精製し、ヘキサン、シクロヘキサン等 で再結晶することにより一般式(I)で表わされる含つ ッ素N, N, N', N'-テトラアリールペンジジンを 製造することができる。

【0031】また、ハロゲン化ビフェニル誘導体、ジア リールアミン化合物、銅系触媒及び塩基性化合物の使用 は、ハロゲン化ビフェニル誘導体1モルに対して、ジア リールアミン化合物2~3モル銅系触媒0.5~2モ ル、塩基性化合物1~2モルの範囲で使用すればよい。 [0032] 一般式(I) において、アルキル基として は、メチル基、エチル基、n-プロビル基、180-プロ ピル基、nープチル基、tertープチル基等が挙げられ る。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基等が挙げられ る。アリール基としては、フェニル基、トリル基、ピフ ル) -1, 3-オキサゾール、2-(4-ジプロピルア 50 ェニル基、ターフェニル基、ナフチル基等が挙げられ

る。フルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル 基。トリフルオロエチル基。ヘブタフルオロブロビル基 等が挙げられる。フルオロオルコキン基としては、トリ フルオロメトキン基。2,3 - ジフルオロエトキン基。 2,2、2 ートリフルオロエトキン基、1H、1Hーベ ンタフルオロブロボキン基、ヘキサフルオローiso-ブ ロボキン基。1H、1Hーベンタフルオロブトキン基、

4, 4, 4-トリフルオロプトキシ基等のフルオロアル コキシ基が挙げられる。

[0033] 本発明における一般式 (I) で表される合フッ素N, N, N', N' - テトラアリールベンジジン 誘導体としては、例えば、下配のNo.1~No.6の化合物 等が挙げられる。

【化5】

UE 6]

NO. 4

NO.5

NO. 6

【0034】上記フタロシアニン組成物及び必要に応じ て用いる電荷を発生する有機顔料 (両方で前者とする) と電荷輸送物質(後者とする)とを混合して使用する場 合(単層型の光導電層を形成する場合)は、後者/前者 が重量比で10/1~2/1の割合で配合するのが好ま しい。このとき、結合剤をこれらの化合物全量(前者+ 後者) に対して0~500重量%、特に30~500重 量%の範囲で使用するのが好ましい。これらの結合剤を 使用する場合、さらに、可塑剤、流動性付与剤、ピンホ 一ル抑制剤等の添加剤を必要に応じて添加することがで きる。

[0035] 電荷発生層及び電荷輸送層からなる複合型 40 の光導電層を形成する場合、電荷発生層中には、上記フ タロシアニン組成物及び必要に応じて電荷を発生する有 機顔料が含有され、結合剤をフタロシアニン組成物と該 有機額料の総量に対して500重量%以下の量で含有さ せてもよく、また、上記した添加剤を該フタロシアニン 組成物と有機翻糾の総量に対して5重量%以下で添加し てもよい。また、電荷輸送層には、上記した電荷輸送物 質が含有され、さらに、結合剤を該電荷輸送物質に対し て500重量%以下で含有させてもよい。電荷輸送物質

50重量%以上含有させることが好ましい。

【0036】上記した場合すべてに使用し得る結合剤と しては、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタ ン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン 樹脂、ポリカーポネート樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリ スチレン樹脂、スチレンープタジエン共重合体、ポリメ タクリル酸メチル樹脂、ポリ塩化ビニル、エチレン一酢 酸ビニル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、 ポリアクリルアミド樹脂、ポリピニルカルパゾール、ボ リピニルピラゾリン、ポリピニルピレン等が挙げられ る。また、熱及び/又は光によって架橋される熱硬化型 樹脂及び光硬化型樹脂も使用できる。

【0037】いずれにしても絶縁性で通常の状態で被隊 を形成しうる樹脂、並びに熱及び/又は光によつて硬化 し、被膜を形成する樹脂であれば特に制限はない。上記 添加剤としての可塑剤としては、ハロゲン化パラフィ ン、ジメチルナフタリン、ジプチルフタレート等が挙げ られ、流動性付与剤としては、モダフロー(モンサント ケミカル社製)、アクロナール4F (パスフ社製)等が 挙げられ、ピンホール抑制剤としては、ペンゾイン、ジ メチルフタレート等が挙げられる。これらは適宜選択し が低分子量化合物の場合は、結合剤を該化合物に対して 50 て使用され、その量も適宜決定されればよい。

13

【0038】本発明において導電性基材とは、導電処理 した紙又はプラスチツクフィルム、アルミニウムのよう な金属箔を積層したプラスチツクフィルム、金属板等の 道電体である。

[0039] 本発明の電子写真感光体は、導像性基材の 上に光導電層を形成したものである。光導電層の厚さは 5~50 µmが好ましい。光導電層として電荷発生層及 び電荷輸送層の複合型を使用する場合、電荷発生層は好 ましくは 0.001~10 um、特に好ましくは 0.2 ~5 µmの厚さにする。0.001 µn未満では、電荷発 10 生層を均一に形成するのが困難になり、10 μπを越え ると、電子写真特性が低下する傾向にある。電荷輸送層 の厚さは好ましくは5~50 um、特に好ましくは8~ 25 mmである。5 mm未満の厚さでは、初期電价が低く なり、50 μπを越えると、感度が低下する傾向があ

[0040] 導電性基材上に、光導電性基材を形成する には、有機光導像性物質を導像性基材に整着する方法、 有機光導電性物質及び必要に応じその他の成分をトルエ 炭素等のハロゲン化炭化水素系溶剤、メタノール、エタ ノール、プロパノール等のアルコール系溶剤に均一に溶 解又は分散させて導電性基材上に塗布し、乾燥する方法 などがある。後布法としては、スピンコート法、浸清法 等を採用できる。電荷発生層及び電荷輸送層を形成する 場合も同様に行うことができるが、この場合、電荷発生 層と電荷輸送層は、どちらを上層としてもよく、電荷発 生層を二層の電荷輸送層ではさむようにしてもよい。

【0041】本発明のフタロシアニン組成物をスピンコ ート法により総布する場合、フタロシアニン組成物をク 30 することができる。 ロロホルム等又はトルエン等のハロゲン化溶剤又は非極 性溶剤に溶かして得た塗布液を用いて回転数3000~ 7 0 0 0 rpmでスピンコーティングするのが好ましく、 また、浸漬法によって塗布する場合には、フタロシアニ ン組成物をメタノール、ジメチルホルムアミド、クロロ ホルム、塩化メチレン、1、2-ジクロロエタン等のハ ロゲン溶剤にポールミル、超音波等を用いて分散させた 塗液に導電性基板を浸渍するのが好ましい。

【0042】本発明に係る電子写真感光体は、さらに導 電性支持体と光導電層間に下引き層を有してもよい。核 40 下引き層には、熱可塑性樹脂を使用することが好まし い。該熱可塑性補脂としては、例えば、ポリアミド樹 脂、ポリウレタン樹脂、ポリピニルプチラール樹脂、メ ラミン樹脂、カゼイン、フェノール樹脂、エポキシ樹 脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレン-ア クリル酸共重合体樹脂などがあげられるが、ポリアミド 樹脂が好ましい。ポリアミド樹脂としては、具体的に は、トレジンMF30、トレジンF30、トレジンEF 30T (以下帝国化学産業 (株) 製ポリアミド樹脂の商 品名)、M-1276 (日本リルサン (株) 製ポリアミ 50 【0051】実施例1

ド樹脂の商品名) 等がある。

【0043】下引き層に含有されるこれらの樹脂は、単 独で又は2種類以上混合して用いてもよい。本発明にお いて、ポリアミド樹脂を使用して下引き層を設ける場合 は、熱硬化性樹脂及び硬化剤をポリアミド樹脂と併用す ることが好ましい。熱硬化性樹脂及び硬化剤の併用によ って下引き層の耐溶剤性及び膜の強度は向上し、下引き 層の上に光導電層を設ける際に光導電層形成用溶液中の 溶媒等によるダメージを受けにくくなる。

14

【0044】熱硬化性樹脂としては、何えば、メラミン 樹脂、ペンゾグアナミン樹脂、ポリウレタン樹脂、エボ キシ樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル 樹脂、尿素樹脂等の熱硬化性樹脂が使用でき涌常の状態 で被職を形成できる熱硬化性樹脂であれば特に無限けた い。これらは熱可塑性樹脂に対して300重量%以下で 使用するのが好ましい。

[0045] 硬化剤としては、例えば、トリメリット 酸、ピロメリツト酸などのカルボン酸や、カルボン酸を 有するアミドのオリゴマーなどがあげられる。これら ン、キシレン等の苦香族系溶剤、塩化メチレン、四塩化 20 は、上記熱硬化性障腔に対して20重量%以下で使用す ることが好ましい。

> 【0046】下引き層を形成する方法としては、例え ば、熱可塑性樹脂、必要に応じて使用される、熱硬化性 樹脂、硬化剤等をメタノール、エタノール、イソプロパ ノールなどのアルコール溶剤と塩化メチレン、1,1, 2-トリクロロエタンなどのハロゲン系溶剤の混合溶剤 に均一に溶解し、これを導電性基体上に得清途工法、ス プレー塗工法、ロール塗工法、アプリケータ塗工法、ワ イヤバー陸工法等の竣工法を用いて竣工し乾燥して形成

> 【0047】下引き層の厚さは、0、01 un~5、0 μ mが好ましく、特に0.05 μ m~2.0 μ mが好まし い。據すぎると均一な電荷発生層が形成出来ず黒ポチや 白ポチが発生する傾向がある。又厚すぎると残留電位の 蓄積が大きくなり、印字枚数が増加するに従い印字濃度 の低下が発生する傾向がある。

> 【0048】本発明に係る電子写真感光体は、更に、表 面に保護層を有していてもよい。

【0049】上記電子写真感光体は、感光層が、上記フ タロシアニン組成物を含有しているので、帯電性、暗滅 衰、感度、残留電位等の電気特性だけでなく、帯電及び 除電を織り返した後の面像の解像度 (1mmあたりに利別 できる細線の数として定義) も優れている。従って、上 記電子写真感光体は、レーザビームプリンタに限らず、 複写機やファクシミリ等の国像形成装置に用いる感光体 として有用である。

[0050]

【実施例】以下、実施例をあげて、本発明を詳細に説明

チタニルフタロシアニン 0.75gと塩化インジウムフ タロシアニン 0.25gからなるフタロシアニン混合物 1gを硫酸50mlに溶解し、これを氷水で冷却した純水 1 リットルに滴下し再沈させた。ろ渦後沈殿を鉱水でDE = 2~5になるまで洗浄し、ついて、メタノールで洗浄 した後60℃で乾燥し粉末を得た。この粉末1gを1. 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン10mlに入れ加熱 撤律(150℃, 1時間)した。減過後、メタノール洗 浄して60℃で真空乾燥し、本発明のフタロシアニン組 成物の結晶 0. 78 g を得た。この結晶の X 線回折スペ 10 た。 クトルを図1として示した。

【0052】上記のフタロシアニン組成物1.5g、ポ リピニルプチラール樹脂エスレックBI.-S (積水化学 社盤) 0.9g、メラミン樹脂ML351W(日立化成 丁季針類) O. 1g、エチルヤロソルブ49g及びテト ラヒドロフラン49gを配合し、ボールミルで分散し た。 得られた分散液を浸漬法によりアルミニウム板 (道 電性基材100m×100m×0,1mm)上に塗工し、 140℃で1時間乾燥して厚さ0.5 µmの電荷発生層 を形成した。上記のNo.1の電荷輸送性物質1.5g、 20 比較例2 ボリカーボネート樹脂ユードロンS-3000 (三菱瓦 斯化学社製) 1.5 g及び塩化メチレン15.5 gを配 合して得られた総布液を上記基板上に浸漉法により総工 し、120℃で1時間乾燥して厚さ20µmの電荷輸送 層を形成した。この電子写真感光体の電子写真特性を静 電複写紙試験装置 (川口電気社製、モデルSP-42 8) により測定した。 暗時で-5kVのコロナ放電によ り帯電させて10秒後の初期帯電Vo(-V)、30秒 後の暗滅衰DDR(%)、照度21mxの白色光で膨光し 度はシンシア30HC(緑屋電気製)により測定した。 初期表面個位-700V. 電光波長780mm. 電光時間 5 0 mSで、露光後、0. 2 秒間で表面電位を半減させる のに要する照射エネルギー量、すなわち、分光感度Eso (u.J/cn2) を求めた。保像度は、電子写真磁光体の表面 低位が-600V~-700Vになるようにコロナ放電 によって帯電させ、次いで、電子写真学会チャートNo.

1-Tを原画として100lux・secで像露光し、次い で、正帯電しているトナーで現像し、作成されたトナー 像を白紙に転写し、定着して試験画像を得、1mm当りに 判別できる細線の数によって評価した。なお、各試験に おいて使用したトナー及び転写・定着方法は同一とし た。電子写真感光体の製造直後 (初期) の解像度、及 び、コロナ帯電 (表面電位-1000V±100V) 及 び除電(液長500nmの光を照射: 露光量約5 u J/c m²) を 1 0, 0 0 0 回繰り返した後の解像度を評価し

16

[0053] 寒施例2~4

実施例1においてチタニルフタロシアニンと塩化インジ ウムフタロシアニンとの組成比率を表1に示すようにし た以外は実施例1に準じて結晶を製造した。

[0054] 比較例1

実施例1においてフタロシアニン混合物に代えてチタニ ルフタロシアニンのみを用いた以外は実施例1に準じて 結晶を製造した。この結晶のX線回折スペクトルを図2 として示した。

宴館例1においてフタロシアニン組成動の代わりに塩化 インジウムフタロシアニンのみを用いた以外は実施例1 に準じて結晶を製造した。この結晶のX線回折スペクト ルを図3として示した。

比較例3

チタニルフタロシアニン0、75gと塩化インジウムフ タロシアニン0、25gからなるフタロシアニン混合物 1gを硫酸50mlに溶解し、これを氷水で冷却した純水 1 リットルに適下し再次させた。ろ渦後沈殿を維水でnH た時の白色光感度 $E_{1/2}$ (lux・sec) を求めた。分光感 30 = 2~5になるまで洗浄し、ついで、メタノールで洗浄 した後60℃で乾燥し粉末を得た。この粉末のX線回折 スペクトルを図4に示した。電子写真特性は、実施例1 に鑑じて評価した。

> [0055] 実施例1~4及び比較例1,2,3の電子 写真特性を表1に示した。

【表1】

17									18	3
	3	帯電・除電 10,000回後	5	5	0	0	3	က	9	1
	本/調	. <u>ē</u>	2.	2			6.		-	I
		(0,0	-	-	-	-	_			ı
	解像度	₩.	10	2	ı,	ιρ	ເດ	ro	87	1
	機	==	2.	2	۲,		2			l
	-	極	2	1 2	1	1 2	1 2	1 2	ന	l
	344	_	_	- 7	9			4		1
	分光騰度	e 75	3.0	65	9	5	7 2	72		l
	果	Eso uJ/od	0.			0.			3	İ
	1		0	•	•	_				1
	白光色感度	$E_{1/3}$ E_{50} (lux-sec) (μ J/cal)	00		63	0	က	0		l
	0	E 1/2 (lux-se	Ι.						- 1	l
	*	ΞĒ	0	0	-	1	1	က		ı
_		_	6	7	-	7	ro	6	0	1
	串演 素	DDR (%)								
K	管	100	9 9	9 9	4.	4.3	4.5	4.0	2	l
	_		-							1
	初期帯電	Ş.	1020	040	8 50	8 0	1 0 1 0	2 0	3 2 0	
	報	Vo (-V)	0	ò	00	00	0	8	63	
	極	Δ-	-	-						
	5	ક્ર	2	0	ß	0		0	10	
	InPcCl	(wt%)	N	_	7	ιΩ		100	C4	١
			-							1
	2	(wt%)	7 5	0 6	2 5	5 0	100	0	7 5	
	Ti0Pc	₾	"	٠,	N	T.	1 0			
	-		_		σ ₂	4		- 71	ຕ	ĺ
						-47		.4		l
			100	其施例	医施例	医施例	b 較例	c較例	七数色	l
1			E施	裁	有	超	46	# <u>₽</u>	Æ EL	Į

[0056] 実施例5~8

実施例1~4においてN-メチル-2-ピロリドンの代わりにメチルエチルケトンを用いて有機溶剤処理した以外は実施例1~4に準じて結晶を製造した。この結晶の X線回折スペクトルを図5として示した。

[0057] 比較例4.5

比較例1,2においてN-メチル-2-ピロリドンの代

40 わりにメチルエチルケトンを用いて有機溶剤処理した以 外は比較例1,2に準じて結晶を製造した。結晶のX線 回野スペクトルを、それぞれ、図6,7に示す。 【0058】実施例5~8及び比較例4,5の電子写真 特性を変えに示した。

[表2]

	î	帯電・除電 10,000回後	2	ro	0	0	77	0
	解像度(本/mm)	年,000	2	۵,	10.	10.	89	4
	, i	非品						
	像周	罫	12.5	ຜ	10.0	0	က	0
	攤	極	2,	1 2.	0	10.	9	ö
		44-			~			
	製	ୃକ୍ତି	0.26	4	0.60	4 6	4 2	1.73 10.0
	光	E 30	1.		•		•	٠.
	4	3	0	٥	0	0		-
	白光色感度 分光感度	E _{1/2} Ε ₅₀ (lux-sec) (μJ/cd)	9	ro	0	00	9	7
	40	E1/2 (lux·sec		0.	_:	0.		
	<u></u>	-=	L					
~1	椒	€	60	7	4	9	-	7
K	暗波波	DDR (%)	64.	55.	19.	2 1.	6	9
	1111	10	9	က		21		7
	軅	5	920	0	670	0	0	600 16.7
	恭	Vo (-V)	9 2	920	6 7	740	099	0 9
	初期符電	Ä						
	CI	ક્ર	2	1 0	2	0	0	0
	InPcCl	(wt%)	22	Н	7	ťΩ		100
	_		-					
	TiOPc	(ut %)	7.5	9 0	2 5	9	100	0
	Ti	<i>-</i>					-	
			23	9	7	œ	4	ıΩ
			壓	膨	区	壓	E	塞
	,		実施例	実施例	英施例	実施例	比較例	比較例
			457	40	413	417		-

[0059] 実施例9~12

実施例1~4において塩化インジウムフタロシアニンの 代わりに臭化インジウムフタロシアニンを用い、かつ、 電荷輸送材料として上記のNo. 1 の電荷輸送物質の代わ りに上記のNo. 2の電荷輸送物質を用いた以外は実施例 1~4に準じて結晶及びこれを用いた電子写真感光体を 製造した。

[0060] 比較例6

比較例1において電荷輸送材料として上記のNo.1の電 荷輸送物質の代わりに上記のNo. 2の電荷輸送物質を用

40 t.

比較例2において塩化インジウムフタロシアニンの代わ りに臭化インジウムフタロシアニンを用い、かつ、電荷 輸送材料として上記のNo. 1 の電荷輸送物質の代わりに 上記のNo. 2の電荷輸送物質を用いた以外は比較例2に 準じて結晶及びこれを用いた電子写真感光体を製造し

た。

比較例3において塩化インジウムフタロシアニンの代わ いた以外は比較例 1 に準じて電子写真感光体を製造し 50 りに臭化インジウムフタロシアニンを用いた以外は比較

例3に準じて粉末を得、これを用いた電子写真感光体を 製造した。この粉末のX線回折スペクトルは図4と同じ であった。

* [0061] 実施例9~12と比較例6、7及び8の電 子写真特性を表3に示した。

[表3]

				• •		13X 0 1			
		帝電・除電 10,000回後	ro	ß	0	0	93	. 0	9
	\$. g	12.	2	10.	10.	9	4	1.
	1	10,0	7	-	-	-		•	
	解像度(本/11111)	檿	ro.	ю	ιΩ	ιΩ	0	0	23
	雕		1 2.	2	1 2.	1 2.	10.	10.	e.
		₹	-	-	7	-	H	-	
	豐	â	0.28	7	17	2	7 2	7 1	
	寶.	E.S.	~	es		9		7	- 1
	4	<u>ٿ</u>		0.37	•		•	Ë.	
	世	E1/2 E50 (lux-sec) (ルJ/画)	2	6	4	_	4	. 63	
	1	K-8			`.				- 1 1
	白光色感度	(lux-sec	0	٥.	Ή	-	-:	ε,	
က		G	7		64	0	රා	-	-
榖	暗滅衰	DDR(%)	;	5 7	4.		4.	4 2.	5.
44	告		69.	c.	4	4 5.	4	4	
	œ	_	0	880	0	8 1 0	0	750	0
	推	I	8 2 0	00	770	~	0 6 6	ro co	300
	初期帯電	. Vo (-y)	~	~		,	0,		
	InPcC1	(wt%)	ıo	1 0	ıo	5 0	0	0	2
	ag ag	(¥	Ø	-	7	ro		100	. 07
	-								
	ွ	(WtX)	7 5	0 6	2	9 0	0	0	5
	TiOPc	Œ	7	o,	61	ß	100		-
			o,	0	-	8	9	2-	œ
			_	=		_	-	_	-
			吳施例	実施例10	英施例11	実施例 1	比較例	比較例	比較例
				***			· ·		

[0062] 実施例13~16

実施例1~4において塩化インジウムフタロシアニンの 代わりに塩化ガリウムフタロシアニンを用い、かつ、電 荷輸送材料として上記のNo. 1 の館荷輸送物質の代わり に上記のNo. 3 の電荷輸送物質を用いた以外は実施例1 ~4 に準じて結晶及びこれを用いた電子写真感光体を製 造した。

[0063] 比較例9

比較例1において電荷輸送材料として上記のNo.1の電 荷輸送物質の代わりに上記のNo. 3 の電荷輸送物質を用 いた以外は比較例1に準じて電子写真感光体を製造し た。

比較例10

比較例2において塩化インジウムフタロシアニンの代わ りに塩化ガリウムフタロシアニンを用い、かつ、電荷輸 50 送材料として上記のNo.1の電荷輸送物質の代わりに上 記のNo.3の電荷輸送物質を用いた以外は比較例2に準 じて結晶及び電子写真感光体を製造した。

比較例11

比較例3において塩化インジウムフタロシアニンの代わ りに塩化ガリウムフタロシアニンを用いた以外は比較例 3に準じて粉末を得、これを用いた電子写真感光体を製 *造した。この粉末のX線回折スペクトルは図4と同じで あった。

[0064] 実施例13~16と比較例9、10及び1 10電子写真特性を表4に示した。 [素4]

施例1~4に準じて結晶及びこれを用いた電子写真感光

れを用いた電子写真感光体を製*									
	î	除回衛後	10	ī	0	0	3	0	9
	解像度(本/皿	帯電・際艦 10,000回後	1 2.		10.	0.	9	4	Η.
	J. W.	作品	1						
	泰	踩	ιO	ľ	ö	ro	0	0	62
	難	氢	1 2.	2	10.	1 2.	10.	00	es.
			-	-	-	-	-		
	展	î,	-	62	တ	6 7	7 2	0 5	
	光陽	E.J/G	0.31	4	6				1
	₹	_ ₹	0	0.	0.	0.	0	2	
	白光色爆度	E1/2 E 50 (lux-860) (ルリ/団)	2	0	7	2	رى دى	6	
	40	E 1/2 (lux-80	0.	_:	1.	_:			1
	## E		L					(4)	
4	娰	S	6	∞	1	ဇာ	2	4	7
表	暗溅栽	DDR (%)	66.		œ	4 2.	4 4	8	9
			9	ı,	က	4	4	2	
	鯉	2	0	5 0	0	0	0	0	0
	初期带電	Va (-V)	8 2 0	8	7 0 0	7 0 0	980	099	290
	段	×							
	5	ક્રિ	ıc	1 0	ιO	9 0	0	0	5
	InPcCl	(wt%)	23	-	7	2		100	77
		_	ເດ	_		_			
	TiOPc	(Wt%)	2.	0 6	2	5 0	100	0	7 5
	É						۳.		
			65	4	ι ο .	9	0	0	-
			- E	河 1	3	<u>M</u>	壓	三	Z .
			実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例	比較例10	比較例 1 1
1			#16	#K	#1	#K	式	37,	#

[0065] 実施例17~20 実施例1~4において塩化インジウムフタロシアニンの 代わりに塩化アルミニウムフタロシアニンを用い、か の 無対策が対対としてトデロWollの化を施し、5~0

代わりに堪化アルミニウムフタロシアニンを用い、か [0066]比較例12 つ、電荷輸送材料として上記のNo.1の化合物1.5g 比較例1において電荷輸送材料として上記のNo.1の化の代かりに上記のNo.4の化合物1gを用いた近外は実 50 荷輸送物質1.5gの代わりに上記のNo.4の配荷輸送

体を製造した。

-221-

25

物質1gを用いた以外は比較例1に準じて電子写真感光 体を製造した。

比較例13

比較例2において塩化インジウムフタロシアニンの代わ りに塩化アルミニウムフタロシアニンを用い、かつ、電 荷輸送材料として上配のNo. 1の電荷輸送物質1. 5g の代わりに上記のNo. 4の電荷輸送物質1gを用いた以 外は比較例2に準じて結晶及びこれを用いた電子写真感 光体を製造した。

*比較例14

(14)

比較例3において塩化インジウムフタロシアニンの代わ りに塩化アルミニウムフタロシアニンを用いた以外は比 較例3に準じて粉末を得、これを用いた電子写真感光体 を製造した。この粉末のX線回折スペクトルは図4と同 じであった。

【0067】実施例17~20と比較例12、13及び 14の電子写真特性を表5に示した。

[表5] 2 (本/mm) 帯職・除信 10,000回名 10 0 N ø Q Q œ 0 9 က # O _ _ 2 ŝ 0 0 က Ø 4 雕 Q Ø 00 0 0 ø œ. ,--分光磷质 Eso (4.1/cd) 10 o a က N e 00 7 ŝ ı 0 0 0 0 0 $\boldsymbol{\vdash}$ 1光色感度 E1/2 (lux-sec) N က 9 ιΩ Ø Ф çç ĽΩ Q 嬔 莀 2 S 4 တ Ø O 4 撫 ю ю N 4 -0 0 0 0 0 初期帯 Vo (-7) œ က ø 4 7 c4 ß 00 ග 20 6 4 Ø InPcCl (Wt%) 10 0 10 0 0 0 ß Ø 10 0 Ø (wt%) ß 0 S 0 0 0 Ю Ti OPc 6 0 N ß 7 Н 0 Ø 4 7 実施例 奖施例 実施例: 比較例 ጆ 比較例 圂 美施4 数 꾶

[0068]

N, N', N'-テトラアリールペンジジン誘導体を用 【発明の効果】フタロシアニン組成物と含フッ素N, 50 いた電子写真感光体は、帯電性、暗滅衰、感度等の電子 写真特性が優れており、従来よりも更に高密度、高画質 が要求される電子写真プロセスに好適に応用することが できる。

[0069]

【図面の簡単な説明】

【図1】N-メチル-2-ピロリドンで処理したフタロシアニン組成物のX線回折スペクトル。

【図2】N-メチル-2-ピロリドンで処理したチタニ ルフタロシアニンのX線回折スペクトル。

【図3】N-メチル-2-ピロリドンで処理した塩化イ 10

ンジウムフタロシアニンのX線回折スペクトル。

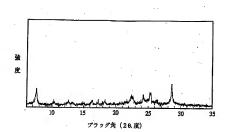
【図4】硫酸処理したフタロシアニン組成物のX線回折 スペクトル。

【図 5】メチルエチルケトンで処理したフタロシアニン 組成物のX線回折スペクトル。

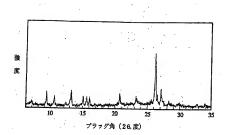
【図6】メチルエチルケトンで処理したチタニルフタロシアニンのX線回折スペクトル。

【図7】メチルエチルケトンで処理した塩化インジウム フタロシアニンのX線回折スペクトル。

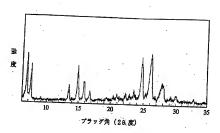
【図1】



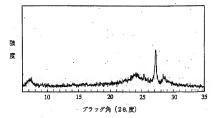
[図2]



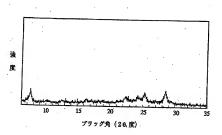
[図3]



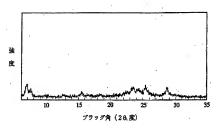
[図4]



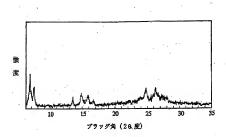
[図5]



[図6]



[図7]



フロントページの続き

(72)発明者 松井 恵 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化 成工業株式会社茨城研究所内 (72) 発明者 林田 茂 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化 成工業株式会社茨城研究所内